

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

PAT-NO: JP359020310A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59020310 A

TITLE: EASILY CURABLE FLUOROCARBON POLYMER AND  
COMPOSITION FOR  
ITS CURING

PUBN-DATE: February 2, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TATEMOTO, MASANAGA

OKA, MASAHIKO

KANO, HIDEO

TOMOTA, MASAYASU

UEDA, YUTAKA

INT-CL (IPC): C08F014/18, C08F004/28, C08L027/12

US-CL-CURRENT: 526/206, 526/254

ABSTRACT:

PURPOSE: The titled polymer of a specified bound bromine content, prepared by radical-polymerizing a fluorine-containing ethylenically unsaturated compound in the presence of a bromide compound.

CONSTITUTION: A fluorocarbon polymer of a bound bromine content of 0.001 10wt% (preferably, a rubber-like random copolymer containing about 30~65wt% vinylidene fluoride unit, average MW of about 8,000~400,000) is formed by polymerizing a fluorine-containing 2~8C ethylenically unsaturated compound (e.g., vinylidene fluoride) [it is also possible to use this compound together with a fluorine-free 2~4C ethylenically unsaturated compound (e.g., ethylene) and/or a 4~8C fluorine-containing diene (e.g.,  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}_2$ )] in the presence of both a radical generator (e.g., ammonium persulfate), and a bromine compound of the formula (wherein

R

is saturated aliphatic hydrocarbon residue, and X is equal to the bond valence of R, e.g.,  $\text{CF}_2\text{ClBr}$ , or  $\text{CH}_2\text{BrCF}_2\text{H}$ ).

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—20310

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 14/18  
4/28  
C 08 L 27/12

識別記号

庁内整理番号

7342—4 J

7445—4 J

7342—4 J

⑭ 公開 昭和59年(1984)2月2日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑮ 硬化容易な含フツ素ポリマーおよびその硬化  
用組成物

⑯ 特 願 昭57—130781

⑰ 出 願 昭57(1982)7月27日

⑱ 発 明 者 建元正祥

茨木市花園2丁目4—18

⑲ 発 明 者 岡正彦

大津市日吉台2丁目18—6

⑳ 発 明 者 叶秀雄

摂津市一津屋2丁目21—21

㉑ 発 明 者 友田正康

大津市南郷2丁目24番7号

㉒ 発 明 者 植田豊

豊中市上野西3丁目20—25

㉓ 出 願 人 ダイキン工業株式会社

大阪市北区梅田1丁目12番39号

新阪急ビル

㉔ 代 理 人 弁理士 青山葆 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

硬化容易な含フツ素ポリマーおよびその硬化用  
組成物

## 2. 特許請求の範囲

## 1. ラジカル発生源および

一般式:  $R \cdot Br_x$ 

(ただし、式中、Rは飽和脂肪族炭化水素基で  
あり、xはRの結合手の数であつて、1以上の整  
数である。)

で表わされるブロミド化合物の存在下に、炭素数  
2～8の含フツ素エチレン性不飽和化合物(およ  
び炭素数2～4のフツ素を含まないエチレン性不  
飽和化合物)からなるモノマーの少なくとも1種を、  
さらに要すれば炭素数4～8の含フツ素ジエンの  
添加下に重合させて得られる含フツ素ポリマーで  
あつて、該ポリマー中に0.001～10重量%の  
臭素を結合することを特徴とする、硬化容易な含  
フツ素ポリマー。

## 2. ポリマー中に結合する臭素の量が0.01～5

重量%である前記第1項記載の含フツ素ポリマー。

3. Rが炭素数1～8の飽和脂肪族炭化水素基で  
ある前記第1または2項記載の含フツ素ポリマー。

4. xが1または2である前記第1～3項のい  
ずれかに記載の含フツ素ポリマー。

5. Rが飽和のフルオロ炭化水素基である前記第  
1～4項のいずれかに記載の含フツ素ポリマー。

6. ポリマー鎖中に2種以上のセグメントが存在  
する前記第1～4項のいずれかに記載の含フツ素  
ポリマー。

7. ビニリデンフルオリドのホモポリマー、ま  
たはビニリデンフルオリドおよびこれと共重合  
し得る少なくとも1種の他のフルオロオレフィンの  
ランダムコポリマーを実質的に含む第1～4項の  
いずれかにまたは第6項記載の含フツ素ポリマー。

## 8. (A) ラジカル発生源および

一般式:  $R \cdot Br_x$ 

(ただし、式中、Rは飽和脂肪族炭化水素基で  
あり、xはRの結合手の数であつて、1以上の整  
数である。)

で表わされるブロミド化合物の存在下に、炭素数2～8の含フッ素エチレン性不飽和化合物（および炭素数2～4のフッ素を含まないエチレン性不飽和化合物）からなるモノマーの少くとも1種をさらに要すれば炭素数4～8の含フッ素ジエン<sup>の</sup>添加下に重合させて得られる含フッ素ポリマーであつて、該ポリマー中に0.001～10重量%の臭素を結合するポリマーと、

(B)成分(A)の100重量部当り0.05～10重量部の、有機パーオキサイド、ポリアミンまたはその塩類、エノール型水酸基を有するポリヒドロキシ化合物または一般式： $Rf(CH_2OH)_2$ （ただし、式中、 $Rf$ は炭素数1～20のポリフルオロアルキレン基またはパークロロフルオロアルキレン基である。）で表わされるジヒドロキシ化合物もしくはこれらのアルカリ金属塩、およびポリチオールまたはそのアルカリ金属塩から選ばれた少くとも1種の架橋剤を含むことを特徴とする含フッ素ポリマーの硬化用組成物。

1 4.架橋剤がポリチオールまたはそのアルカリ金属塩である前記第8項記載の組成物。

1 5.受酸剤として2価の金属酸化物または水酸化物を使用する前記第8項記載の組成物。

1 6.促進剤として三級アミン、3置換アミジンまたは5置換グアニジンもしくはこれらの有機酸塩、無機酸塩、四級アンモニウム塩または四級ホスホニウム塩を使用する前記第8項記載の組成物。

1 7.架橋助剤もしくは共架橋剤として多官能性化合物を使用する前記第11項記載の組成物。

### 3.発明の詳細な説明

本発明は硬化容易な含フッ素ポリマー、特に分子中に特定量の臭素を結合する硬化容易な含フッ素ポリマーに関する。また本発明はかかる含フッ素ポリマーを含む硬化用組成物にも関するものである。

エラストマー状ないし非エラストマー状の含フッ素ポリマーは、その特性を広く生かすために、しばしば架橋される場合がある。架橋は含フッ素ポリマーの機械的性質、耐液体性、耐クリープ性

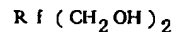
9.成分(A)が、ポリマー鎖中に2種以上のセグメントが存在する含フッ素ポリマーである前記第8項記載の組成物。

1 0.成分(A)が、ビニリデンフルオリドのホモポリマー、またはビニリデンフルオリドおよびこれと共重合し得る少くとも1種の他のフルオロオレフィンのランダムコポリマーを実質的に含む含フッ素ポリマーである前記第8項記載の組成物。

1 1.架橋剤が有機パーオキサイドである前記第8項記載の組成物。

1 2.架橋剤がポリアミンまたはその塩類である前記第8項記載の組成物。

1 3.架橋剤がエノール型水酸基を有するポリヒドロキシ化合物または一般式：



（ただし、式中、 $Rf$ は炭素数1～20のポリフルオロアルキレン基またはパークロロフルオロアルキレン基である。）

で表わされるジヒドロキシ化合物もしくはこれらのアルカリ金属塩である前記第8項記載の組成物。

などの性能を高めるのに特に有効である。従つて、架橋が容易かつ簡単に行なわれることは大きな利益をもたらす。

既に、合成上分子量や組成分布の調節などにおいて比較的自由な作為性を有しており、分子中にある量のヨウ素を結合する含フッ素ポリマー（エラストマー状ないし非エラストマー状を含む。）であつて液状領域から固体状領域に至るものが、架橋源の存在下に容易かつ簡単に硬化することが見い出されている（特開昭53-125491号参照）。

本発明者らは、ヨウ素に代えて臭素を結合する含フッ素ポリマーが前記ヨウ素を結合する含フッ素ポリマーに比べて優れた性能を有することを見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、ラジカル発生源および一般式：



（ただし、式中 $R$ は飽和脂肪族炭化水素基であり、 $x$ は $R$ の結合手の数であつて、1以上の整数

である。)

で表わされるブロミド化合物の存在下に、炭素数2～8の含フツ素エチレン性不飽和化合物(および炭素数2～4のフツ素を含まないエチレン性不飽和化合物)からなるモノマーの少くとも1種を、さらに要すれば炭素数4～8の含フツ素ジエンの添加下に重合させて得られる含フツ素ポリマーであつて、該ポリマー中に0.001～10重量%の臭素を結合することを特徴とする硬化容易な含フツ素ポリマー、該含フツ素ポリマーと架橋剤を必須成分として含有する硬化用組成物にかかるものである。

本発明の臭素を結合する含フツ素ポリマーは、ヨウ素を結合したものに比べて臭素が光照射下でも容易に離脱しないので安定である。また、ブロミド化合物はアイオダイド化合物に比べて比較的取扱いやすく、入手も容易である。

ここに、「臭素を結合する」とは、含フツ素ポリマー鎖中の炭素に臭素が結合していることを云い、臭素が結合している炭素は原則として末端炭

素であるが、末端炭素と末端炭素以外の炭素の両方に結合していることもまれにあり得る。一般に臭素が末端炭素に結合していることは効果的に架橋に寄与するという特長になり得る。

本発明の含フツ素ポリマーにおいては、ポリマー中に結合する臭素の量は、ポリマーの分子量によつて左右されるが、通常は約0.001重量%以上であつて、最高約10重量%であることが必要であり、好ましくは約0.01～5重量%であるべきである。ポリマー中に結合する臭素の量が上記0.001重量%以下の場合は、ポリマーの硬化が不充分であり、また上記10重量%以上の場合は、耐熱性などの点でポリマーの性質が劣ってくる。ポリマー分子当りの結合臭素の数は本質的に1以上であつて、上記10重量%の結合臭素量を超えない範囲にあるならば、特に制限されない。

臭素を結合する含フツ素ポリマーは、ラジカル発生源および前記一般式のブロミド化合物の存在下に、前記のモノマーを溶液、懸濁または乳化重合の形態で重合することによつて製造することが

できる。

このブロミド化合物の炭素-臭素結合は、比較的弱い結合であつて、ラジカル発生源の存在下容易にラジカル的に開裂し、生じたラジカルの反応性が高いためモノマーが付加生長反応を起こし、しかる後ブロミド化合物から臭素を引抜くことにより反応を停止して、分子末端の炭素に臭素が結合する含フツ素ポリマーが得られる。また、このようにして生成した含フツ素ポリマー末端と臭素の結合は、ラジカル発生源の存在下に再び容易にラジカル化され、生じたラジカルが同様の反応性を有するので、上記含フツ素ポリマーの存在下に順次モノマーを他の種類のモノマーに変え、さらに1回もしくは複数回重合を行うことにより、各重合工程において前記の場合と同様にモノマーを生長付加反応せしめ、上記の各モノマー種に応じたセグメントの2種以上が化学的に結合しかつ臭素を結合する含フツ素セグメント化コポリマーが得られる。なお、このような含フツ素セグメント化コポリマーおよびその製法については、特開昭

53-3495号公報に詳細な記述がある。

このように、本発明の含フツ素ポリマーは、実質的に単一種類のポリマー鎖からなるホモポリマーまたはランダムコポリマーの場合は勿論のこと、実質的に2種以上のセグメントが化学的に結合したポリマー鎖からなるセグメント化コポリマーの場合をも包含するものであつて、特に後者は、一般のブレンド手法では達成することのできない種々の興味ある性質をも示す。

すなわち、本発明の含フツ素ポリマーには、①炭素数2～8の含フツ素エチレン性不飽和化合物の少くとも1種を構成単位とするホモポリマーまたはランダムコポリマー鎖からなるもの、②該含フツ素エチレン性不飽和化合物の少くとも1種、およびこれまたはこれらと共重合し得る炭素数2～4のフツ素を含まないエチレン性不飽和化合物の少くとも1種を構成単位とするランダムコポリマー鎖からなるもの、③上記①のポリマー鎖の少くとも2種がセグメントとして化学的に結合するセグメント化コポリマー鎖からなるもの、④上記

②のポリマー鎖の少くとも2種がセグメントとして化学的に結合するセグメント化コポリマー鎖からなるもの、⑤上記①のポリマー鎖の少くとも1種と、上記②のポリマー鎖の少くとも1種とがセグメントとして化学的に結合するセグメント化コポリマー鎖からなるもの、⑥上記①または②のポリマー鎖をセグメントとして少くとも1種を含み、これに上記フッ素を含まないエチレン性不飽和化合物の少くとも1種を構成単位とするポリマー鎖を、セグメントとして化学的に結合するセグメント化コポリマー鎖からなるものが、いずれも含まれる。なお、含フッ素セグメント化コポリマーにおいて、個々のセグメントが2種以上のモノマーからなる場合は、モノマーの種類が同じで、その割合が異なるだけでもよい。また、各構成セグメントはセグメント化コポリマーの全体にわたり、必ずしも相互に常に異なる必要はなく、要するにセグメント化コポリマー中に少くとも2種のセグメントが存在し、かつ少くとも1種は含フッ素セグメントが存すればよい。

$\text{CFC}\ell\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2\text{BrCFBr}$ 、 $\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}\ell\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2\text{BrCF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2\text{BrCFH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_2\text{BrCFH}\ell$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2\text{HCFHBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{FBr}$ 、 $\text{CF}_2\text{HCFBrCF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{BrCFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_3 > \text{CBrCH}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{HCFBrOCF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{BrCFBrOCF}_3$ 、より好ましくは、 $\text{CF}_2\text{Br}_2$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$  および  $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_2\text{Br}$  などである。

これらのブロミド化合物は、適宜公知の方法で製造することができる。

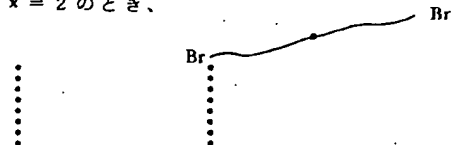
含フッ素エチレン性不飽和化合物としては、たとえばテトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、ビニルフルオライド、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、パーフルオロシクロブチレン、パーフルオロ(メチルシクロプロピレン)、パーフルオロアレシ、 $\alpha,\beta,\beta$ -トリフルオロスチレン、パーフルオロスチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル類

本発明の含フッ素ポリマーの典型的な一例を模式的に表示すれば、

$\text{R} \cdot \text{Br}_x$  において

$x = 1$  のとき、

$x = 2$  のとき、



となるものと考えられる。ただし、 $\cdot$  は R を示す。

前記一般式のブロミド化合物は、1または複数個の臭素を結合したものであつて、重合条件下に副反応を起して有効性を損わない程度に安定なものである。R は飽和脂肪族炭化水素基(いずれの基も  $-\text{O}-$ 、 $-\text{COOH}$ 、などの官能基が結合されていることがある。)であつて、通常は炭素数1~8のものである。好ましいブロミド化合物は、 $\text{CF}_2\text{C}\ell\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2\text{Br}_2$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2\text{C}\ell\text{Br}$ 、 $\text{CF}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2\text{C}\ell\text{Br}_2$ 、 $\text{CC}\ell_3\text{Br}$ 、 $\text{CBr}_4$ 、 $\text{CF}_2\text{C}\ell\text{CF}\ell\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2\text{C}\ell\text{CC}\ell_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2\text{BrCF}\ell\text{Br}$ 、 $\text{CFBrC}\ell$

(たとえばパーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル))、ポリフルオロアクリル酸、ポリフルオロビニル酢酸、ポリフルオロビニルエーテルスルホン酸、ポリフルオロジエン類などが例示される。また、これら含フッ素エチレン性不飽和化合物と共重合し得るフッ素を含まないエチレン性不飽和化合物としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、カルボン酸ビニルエステル(たとえば酢酸ビニル)、ビニルエーテル(たとえばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル)などが例示される。

本発明の硬化特性によつて特に好ましい含フッ素ポリマーは、ビニリデンフルオライドのホモポリマー、またはビニリデンフルオライドおよびこれと共重合し得る少くとも1種の他のフルオロオレフィンのランダムコポリマーを実質的に含むものであつて、就中最も好適なものとしては、①10モル%以上のビニリデンフルオライド単位を含み、平均分子量が約8000~400000の範囲にある前記ホモポリマーまたはランダムコポリマーであ

る場合であり、また②該ホモポリマーまたはランダムコポリマーをセグメントとして少くとも10重量%含み、これに本発明のモノマーを実質的構成単位とする他の含フッ素セグメントが1種以上結合した平均分子量が約4000000以下のセグメント化コポリマーである場合が挙げられる。ここに前記他のフルオロオレフィンとしては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ビニルフルオリド、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)などが例示される。

含フッ素ジエンとしては炭素数4~8の含フッ素ジエン、たとえば(b)  $\text{CF}_2=\text{CF}-$ 、 $\text{CF}_2=\text{CH}-$  または  $\text{CF}_2=\text{CFO}-$  および(b')  $-(\text{CF}_2)_n-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{O})_x-$   $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_y-$   $(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_z-$   $\text{CF}_2-$ 、また

$$\begin{array}{c} \text{CF}_2-\text{CF}- \\ | \\ \text{CF}_2-\text{CF}- \end{array} \quad (\text{式中、} n \text{ は } 0 \sim 8 \text{ の整数；} x, y, z \text{ は } 0 \sim 8 \text{ の整数であり、} 0 < x + y + z \leq$$

紫外領域、就中化学紫外線を含まない程度のものが用いられる。化学紫外線は臭素結合以外の結合からもラジカルを生成することがあり、前記作為的なポリマーを合成する上では必ずしも理想的ではない。熱のみで開始する場合は少くとも100℃以上、好ましくは200℃以上の温度が必要である。イオン化放射線も使用できるが、本来無差別にラジカルを生成するので、上記の観点より好ましいものではない。またその他、無機または有機の過酸化物、アゾ化合物、有機金属化合物、金属などのラジカル開始剤が重合の形態により適宜用いられる。これらラジカル開始剤として、上記の観点よりみて好ましいのは、過硫酸塩、過酸化水素、 $(\text{RfCO})_2\text{O}_2$ 、 $\text{RfOORf}$ 、 $(\text{Rf})_3\text{COOC}(\text{O})\text{OC}(\text{Rf})_3$ 、 $\text{N}_2\text{F}_2$ 、 $\text{Rf}-\text{N}=\text{N}-\text{Rf}$ 、 $\text{HgRf}_2$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Hg}$ 、 $\text{Al}$  等(ただし、 $\text{Rf}$  は同一または異なるポリフルオロアルキル基である。)が例示できる。

重合温度は、ラジカル反応が生じし、生成ポリマー鎖の熱分解が起こらない範囲で自由に選ばれ

8を満たすものを表わす。ただし、 $n=0$ の場合、

(b)成分は $\text{CF}_2=\text{CFO}-$ 以外のものである。)

の組合せから成るもの、特に(b)が $\text{CF}_2=\text{CF}-$ または $\text{CF}_2=\text{CFO}-$  および(b')が $-(\text{CF}_2)_n-$  または $-(\text{CF}_2\text{O})_x-$   $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_y-$   $(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_z-$  ( $n$ 、 $x$ 、 $y$  および  $z$  は前記と同意義。)である組合せのものが使用され、具体的には $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{CF}_2)_4-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$  が挙げられる。

含フッ素ジエンをフッ素ポリマーにおいて含フッ素ジエン/含フッ素エチレン性不飽和化合物(モル比)が $5 \times 10^{-2}$ 以下となる様に使用する。これより多い場合は重合体の硬度が大きくなり過ぎ、加工性(ロールなりなど)が悪くなり、また架橋物の伸度が小さくなる。

含フッ素ポリマー製造時のラジカル発生源としては、光または熱が好ましい。光としては赤外〜

が、通常-20~150℃程度が採用される。ただし、ラジカル開始源として熱を用いるときは、さらに高温度が採用され、250℃程度の温度が必要となることもある。

重合圧力は何ら制限されないが、一般に重合に関与するモノマーの自生圧力またはそれ以下の圧力が採用される。

溶液重合の溶媒としては、勿論連鎖移動の起こり難いものがよく、たとえば  $\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9)_3$  などが有利に使用される。

乳化重合の形態で行なう場合には、一般に乳化剤を使用することが望ましい。ただし、生成ポリマーが構造的に界面活性効果を有する場合、例えば界面化学的に適度の親水基、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$  ( $\text{M}$  は  $\text{H}$ 、金属、その他のカチオン)を適当な位置に含有する場合などにおいては、乳化剤の使用は必ずしも必要ではない。乳化剤としては、含フッ素系の乳化剤、たとえば含フッ素カル



ボン酸、含フッ素スルホン酸などの塩類が有効に用いられる。必要な乳化剤の量は、一般に水に対して5重量%以下である。適当な公知の連鎖移動剤もまた用いることは自由であるが、一般に好ましくない。

本発明においては、臭素を結合する限り、エラストマー、非エラストマーを問わず、液状ないし固体状の含フッ素ポリマーがいずれも使用できる。また、本発明のある種の含フッ素ポリマーは、当該ポリマーを溶解し得る溶剤（たとえば後記の参考例で示す溶剤）に溶かし、35℃にて測定した極限粘度（ $\eta$ ）（ $\text{dl/g}$ ）が0.01以上であり、好ましくは0.15～2.0の範囲のものである。

本発明の臭素結合ポリマーは種々の架橋源の存在下に、前記の特色ある硬化を行なう。架橋源としては、放射線（ $\gamma$ 線、電子線、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、X線など）、紫外線などの高エネルギー電磁波も用いられるが、望ましくは有機パーオキサイド化合物、ポリアミン化合物、ポリヒドロキシ化合物、ポリチオール化合物などの架橋剤が用いられる。

アルキルタイプの化合物である。一般に活性-O-O-の量、分解温度などから種類ならびに使用量が選ばれる。

また、有機パーオキサイド化合物を用いるときは、架橋助剤もしくは共架橋剤を適宜併用することにより著しい効果がみられる。この架橋助剤もしくは共架橋剤は、パーオキシラジカルとポリマーラジカルとに対して反応活性を有するものであれば原則的に有効であつて、特に種類は制限されない。好ましいものとしては、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリテート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジプロパルギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタルアミド、トリアリルホスフェートなどが挙げられる。使用量は、ポリマー100部に対して0.1～10部が好ましく、より好ましくは0.5～5部の割合である。また、ブレンド共架橋することのできるものとしてシリコンオイル、シリコンゴム、エチレン/酢酸ビニル共

使用量は通常、ポリマー100部（重量部を示す）に対して0.05～10部程度であるが、好ましくは1.0～5部である。

有機パーオキサイド化合物としては、一般には熱や酸化還元系の存在で容易にパーオキシラジカルを発生するものが良く、たとえば1,1-ビス（ $\alpha$ -ブチルパーオキシ）-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロキシパーオキシド、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシド、 $\alpha$ -ブチルミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 $\alpha$ , $\alpha'$ -ビス（ $\alpha$ -ブチルパーオキシ）-p-ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ $\alpha$ -ブチルパーオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ $\alpha$ -ブチルパーオキシ）ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキシド、 $\alpha$ -ブチルパーオキシベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、 $\alpha$ -ブチルパーオキシマレイン酸、 $\alpha$ -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどを例示することができる。就中、好ましいものはジ

重合体、1,2-ポリブタジエン、フルオロシリコンオイル、フルオロシリコンゴム、フルオロホスファゼンゴム、ヘキサフルオロプロピレン/エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン/プロピレン共重合体、さらにはラジカル反応性のある他のポリマーやアミン活性のあるポリマーなどのポリマーも使用できる。また、本発明の含フッ素ポリマーであつて、末端臭素の反応性を利用して、脱臭化物反応によりオレフィン構造を取り得るものも、ブレンド共架橋することのできるものとして使用できる。使用量については、特に制限されないが、本質的に含フッ素ポリマーの性質を損う範囲まで増大させるべきではない。

ポリアミン化合物としては、分子中に2個以上の塩基性窒素を結合する一級アミンまたは二級アミンであり、多くの場合はこれらを塩の形にして反応性をマイルドになるように調整したものを使用する。これらの具体例には、アルキレンジアミン類が一般的で、うちエチレンジアミンカーバメート、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、4,

4'-ジアミノシクロヘキシルメタンカーバメートなどが比較的良好に使用され、また、N,N'-ジシナミリデン-1,6-ヘキサメチレンジアミンなどのシッフ塩もよく用いられる。その他、塩基性の乏しいポリアミン芳香族化合物も他の塩基性化合物と併用させることにより好ましく用いることができる。これら他の塩基性化合物としては、例えばジフェニルグアニジン、ジ-O-トリグアニジン、ジフェニルチオウレア、2-メルカプトイミダゾリンなどの他、合成ゴム用の促進剤であつて分子内に-NH<sub>2</sub> および/または-NH-を有する化合物であり、さらには2価の金属水酸化物などである。ポリアミン化合物の使用量は好ましくはポリマー100部に対して0.5~5部程度である。

ポリヒドロキシ化合物としては、エノール型水酸基=  $\overset{|}{\text{C}}-\text{OH}$  を有するポリヒドロキシ化合物、または式  $\text{Rf}(\text{CH}_2\text{OH})_2$  (ただし、式中、Rfは炭素数1~20のポリフルオロアルキレン基またはパークロロフルオロアルキレン基である。) で表わされるジヒドロキシ化合物、またはこれら

のアルカリ金属塩もしくはこれらの混合物が適宜に用いられる。

これら化合物の好ましい例としては、ヒドロキノン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)パーフルオロプロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、 $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CFH}(\text{CF}_2)_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、もしくはこれら化合物のアルカリ金属塩などが挙げられる。

ポリチオール化合物としては、通常脂肪族または芳香族ジチオール類が用いられ、好適な例としては、ジメルカプトジメチルエーテル、ジメルカプトメチルサルファイド、1,6-ヘキサンジチオール、エチレンビスメルカプトアセテート、1,5-ナフタレンジチオール、4,4'-ジメチル<sup>メル</sup>カプト

ジフェニル、トリアジン置換チオールもしくはこれらの化合物のアルカリ金属塩などが挙げられる。

本発明のポリマーの硬化は以上の架橋源の他に受酸剤として2価の金属酸化物または水酸化物の存在下に行われる。2価の金属酸化物または水酸化物としては、Ca、Mg、Pb、Znなどの酸化物または水酸化物が例示され、これらが複塩構造をとつたものも有用である。これらの化合物は受酸剤としての効果の他に架橋反応性、機械的性質、耐熱性の向上を目的とするものでもある。またその他架橋促進剤として、三級アミン、3置換アジン、5置換グアニジンまたはこれら化合物の有機酸もしくは無機酸塩、第四級アンモニウム塩、または第四級ホスホニウム塩を必要に応じて使用することができる。これらの架橋促進剤については特開昭51-56854号明細書、特開昭47-1387号明細書および特開昭47-191号明細書に記載されている。さらに、本発明ポリマーの脱臭素の目的でNa、K、Ag、Cuなどの1価金属の弱酸塩類などが使用できる。

その他また、ポリマーを着色させるための顔料、充填剤、補強剤などが用いられる。通常、よく用いられる充填剤または補強剤としてカーボンブラック、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、クレー、タルクなどが無機物の例として挙げられ、有機物の例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルフルオライド、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン/ビニリデンフルオライド共重合体などの含フッ素ポリマーが挙げられる。

これら硬化成分の混合分散手段としては、材料の粘弾性や形態に応じて適当な方法が採用され、固体状の場合は通常のオープンロール、粉体ミキサーが用いられ、液状の場合は適宜通常のミキサーが用いられる。勿論、固体状の成分を溶剤に溶解または分散させて分散混合することもできる。

本発明の含フッ素ポリマーは、一般成形材料、シーラント、接着剤、塗料などとして、耐熱性、耐油性、耐薬品性、耐溶剤性などの要求される個

所に有効に使用される。

#### 実施例 1

内容積 3.26 l の重合槽に純水 1 l を仕込み、系内を窒素ガスで十分置換した後、 $\text{CF}_2\text{ClBr}$   $9.64 \times 10^{-3}$  モルを圧入した。続いて、攪拌を行ないながら、80℃で、ビニリデンフルオライド（以下、VdF という。）とヘキサフルオロプロピレン（以下、HFP という。）との単量体混合物（モル比 50 : 50）を 1.4 Kg/cm<sup>2</sup> G となる様に圧入した。次いで、過硫酸アンモニウム 0.93 g の純水 50 ml 溶液を窒素ガスと共に圧入して反応を開始した。反応の進行と共に圧力が降下するので、VdF/HFP 混合物（モル比 VdF : HFP = 78 : 22）を逐次圧入して反応圧力を 1.4 Kg/cm<sup>2</sup> G に維持して反応を続けた。反応の開始から 2.5 時間後に重合槽を冷却し、未反応単量体を放出して反応を停止した。生成物は、固形分含量 2.44 重量% の水性乳濁液であつた。

この水性乳濁液の一部に対してカリミヨーバン 5 重量% を添加して凝析を行ない、水洗、乾燥し

単量体混合物（モル比 VdF : HFP = 78 : 22）を逐次圧入し、反応圧力を 1.2 Kg/cm<sup>2</sup> G に維持して反応を続けた。反応の開始から 2 時間後に  $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_2\text{Br}$  1.55 g を窒素ガスと共に重合槽に圧入した。反応の進行と共に系内の過硫酸アンモニウムが消費されて反応速度が低下するので 3 時間毎に過硫酸アンモニウム 0.1 ~ 0.2 g の純水 50 ml 溶液を窒素ガスと共に重合槽内に圧入して反応を継続させた。反応の開始から 2.4 時間後に重合槽を冷却し、未反応単量体を放出して反応を停止した。生成物は固形分含量 1.17 重量% の水性乳濁液であつた。

この水性乳濁液の一部に対してカリミヨーバン 5 重量% を添加して凝析を行ない、水洗、乾燥してゴム状重合体を得た。この重合体の極限粘度（ $\eta$ ）は 0.43 であり、臭素含有量は 2800 ppm であつた。

#### 実施例 4

$\text{CF}_3\text{CFBrCF}_2\text{Br}$  の仕込量を 7.75 g とし、重合時間を 1.9 時間とする以外は実施例 3 と同様の

でゴム状重合体を得た。この重合体のテトラヒドロフラン溶液での極限粘度（ $\eta$ ）は 0.46 (dl/g、35℃（以下、同様））であり、臭素含有量は 1210 ppm であつた。

#### 実施例 2

$\text{CF}_2\text{ClBr}$  の代わりに  $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$   $5.50 \times 10^{-3}$  モルを圧入し、過硫酸アンモニウムの量を 0.50 g とし、重合時間を 3 時間 5 分とする以外は実施例 1 と同様の手順を繰り返して固形分含量 2.46 重量% の水性乳濁液を得た。重合体の（ $\eta$ ）は 0.77、臭素含有量は 1100 ppm であつた。

#### 実施例 3

内容積 3.66 l の重合槽に純水 1.5 l およびパーフルオロオクタン酸アンモニウム 3.0 g を仕込み、系内を窒素ガスで十分置換した後、VdF/HFP 単量体混合物（モル比 50 : 50）1.070 g を仕込み、攪拌しながら内温を 80℃ に昇温した。次いで、過硫酸アンモニウム 0.2 g の純水 50 ml 溶液を窒素ガスと共に重合槽に圧入した。反応の進行と共に圧力が降下するので、VdF/HFP

手順を繰り返して固形分含量 1.25 重量% の水性乳濁液を得た。重合体の（ $\eta$ ）は 0.66、臭素含有量は 1200 ppm であつた。

#### 比較例 1

内容積 3.66 l のオートクレーブに純水 1.5 l を仕込み、系内をチツ素ガスで充分置換したのち、VdF と HFP の混合モノマー（モル比 65 : 35）1.100 g を仕込み、攪拌しながら内部温度を 80℃ に上昇させた。ついでこれに、APS 25.6 g を純水 100 ml に溶かした溶液およびイソペンタン 0.2 g をチツ素ガスで圧入し、重合を開始させた。同時に、あらかじめ用意された濃度 1.61 g/l の APS 水溶液を APS の分解量に見合う 1 ml/分の速度で注入し、系内の未分解 APS の濃度を一定に保つた。またイソペンタンを消費量に見合う量、すなわち 0.0046 g/分の速度で注入し、系内の未反応イソペンタンの濃度を一定に保つた。

重合の進行と共に圧力が降下するので、VdF と HFP の混合モノマー（モル比 78 : 22）を

逐次圧入し、反応圧力を12 Kg/cm<sup>2</sup>に維持して反応を続け、185分後に加熱、攪拌を停止して系内のモノマーを放出し、反応を停止させた。かくして得られた水性デイスパーションから共重合体4.760gを取出し、浸透圧法により数平均分子量を測定したところ70,000であつた。またこの共重合体の極限粘度〔 $\eta$ 〕は0.66であつた。

実施例5～8および比較例2～3

表1に示す加硫組成物を常法によりゴムロールで均一配合し、加硫性および加硫ゴムの性質の評価を行なつた。

加硫性は、JSR型キュラストメーターⅡ型を用いて測定し、加硫ゴムの100%引張応力、引張強さ、伸びおよび硬さはJIS K 6301に準じて測定した。

結果を表1に併記する。

表 1

成 分 (重量部)	実施例				比較例			
	5	6	7	8	2	3		
フツ系ゴム	実施例1のポリマー 100	実施例2のポリマー 100	実施例3のポリマー 100	実施例4のポリマー 100	比較例1のポリマー 100	100		
MTカーボン	20	20	20	20	20	20		
MgOMA-150	3	3	—	—	3	—		
Ca(OH) <sub>2</sub>	6	6	6	—	6	—		
ビスフェノール AF	2	2	—	—	2	—		
DBU-B	0.35	0.35	—	—	0.35	—		
パーヘキサ 2.5 B	—	—	1.5	1.5	—	1.5		
トリアルリソシアヌレート	—	—	4.0	4.0	—	4.0		
キュラストメーター JSR-Ⅱ型による加硫性								
温 度	170℃	170℃	160℃	160℃	180℃	170℃	160℃	180℃
最低粘度 (Kgf)	0.34	0.23	0.33	0.72	0.65	0.38	0.15	0.15
加 硫 度 (Kgf)	4.34	4.44	1.70	1.35	2.10	3.96	0.35	0.40
誘導時間 (分)	2.8	3.4	1.8	1.5	0.5	4.3	—	—
適正加硫時間 (分)	4.0	4.7	11.0	6.2	1.5	9.2	—	—
加硫速度 (分)	1.2	1.3	9.2	4.7	1.0	4.9	—	—
1次加硫	170℃×10分間		160℃×15分間			170℃×10分間	160℃×15分間	
2次加硫	230℃×24時間		180℃×4時間			230℃×24時間		
100%引張応力(Kgf/cm <sup>2</sup> )	48	62	20	19		58	発泡して	
引張強さ ( % )	147	159	120	154		150	加硫ゴム	
伸 び ( % )	200	190	710	680		190	シート得	
JIS 硬さ	73	77	74	70		75	られず。	

## 手続補正書 (自発)

昭和58年10月19日

特許庁長官 殿

## 1. 事件の表示

昭和57年特許願第 130781 号

## 2. 発明の名称

硬化容易な含フッ素ポリマーおよびその硬化用組成物

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府大阪市北区御田1丁目12番39号 新阪急ビル

名称 (285) ダイキン工業株式会社

代表者 山 田 稔

## 4. 代理人

住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内

氏名 井理士 (6214) 青 山 篠 ほか 2 名



## 5. 補正命令の日付 : 自 発

## 6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



り、ポリアミン加硫では加硫速度が大きく、またパーオキサイド加硫物は圧縮永久ひずみが良好である。」を挿入。

(5) 32頁表1の下に改行して次の文章を挿入:

「実施例9

内容積36.6ℓの重合槽に純水15ℓおよびパーフルオロオクタン酸アンモニウム30gを仕込み、槽内を窒素ガスで十分置換した後、TFE/VdF/HFP単量体混合物(モル比16.5:46.5:37.0)1300gを仕込み、攪拌しながら内温を80℃に昇温した。次いで、過硫酸アンモニウム0.2gの純水50ml溶液を窒素ガスと共に重合槽に圧入した。反応の進行と共に圧力が降下するので、TFE/VdF/HFP単量体混合物(モル比21.0:61.0:18.0)を逐次圧入し、反応圧力を15kg/cm<sup>2</sup>に維持して反応を続けた。反応の開始から2時間後にCF<sub>3</sub>CFBrCF<sub>2</sub>Br 51gを窒素ガスと共に重合槽に圧入した。反応の進行と共に槽内の過硫酸アンモニウムが消費されて反応速度が低下するので3時間毎に過硫酸ア

## 6. 補正の内容

明細書の発明の詳細な説明の欄中、次の箇所を補正します。

(1) 7頁末4行、「である」を「であり、さらに重合速度の特性が小さく、分子量の調節も容易に行なうことができる」と訂正。

(2) 13頁7行、「より好ましくは、」の次に「CF<sub>2</sub>ClBr」を挿入。

(3) 14頁末4行～15頁6行、「①10……である場合」を「65～30重量%、好ましくは50重量%以下のビニリデンフルオライド単位を含み、平均分子量(浸透圧法)が約8000～40000の範囲にあるゴム状ランダムコポリマー」と訂正。

(4) 19頁末行、「用いられる。」の次に「特に有機パーオキサイド化合物またはポリアミン化合物を使用する場合は、特色ある加硫反応性および物性を示す。すなわち、本発明の臭素結合ポリマー、とりわけフッ素ゴムは、臭素を含まないフッ素ゴムに比べ、パーオキサイド加硫が可能とな

ンモニウム0.1～0.2gの純水50ml溶液を窒素ガスと共に重合槽内に圧入して反応を継続させた。反応の開始から23時間後に重合槽を冷却し、未反応単量体を放出して反応を停止し、水性乳濁液を得た。

この水性乳濁液にカリミョーパンを添加して凝析を行ない、水洗、乾燥してゴム状重合体520gを得た。この重合体の極限粘度[η](THF中)は0.80であり、VdF含有量は44.85重量%であった。

## 比較例4

内容積36.6ℓの重合槽に純水15ℓを仕込み、槽内を窒素ガスで十分置換した後、TFE/VdF/HFP単量体混合物(モル比16.5:46.5:37.0)864gを仕込み、攪拌しながら内温を98℃に昇温した。次いで、過硫酸アンモニウム25.5gの純水100ml溶液を窒素ガスと共に重合槽に圧入した。反応の進行と共に圧力が降下するので、TFE/VdF/HFP単量体混合物(モル比21.0:61.0:18.0)を逐次圧入し、

反応圧力を10 kg/cm<sup>2</sup>に維持して反応を続けた。反応の進行と共に系内の過硫酸アンモニウムが消費されて反応速度が低下するので110分後に12<sup>1</sup>/<sub>2</sub>分の割合で過硫酸アンモニウム水溶液をポンプにより連続的に重合槽内に注入して反応を継続させた。反応の開始から130分後に重合槽を冷却し、未反応単基体を放出して反応を停止し、水性乳濁液を得た。

この水性乳濁液にカリミョーバンを添加して脱水を行ない、水洗、乾燥してゴム状重合体4560<sup>g</sup>を得た。この重合体の固相粘度〔η〕は0.85であり、VdF含有量は4.485重量%であつた。

実施例10～11および比較例5～6

表2に示す加硫組成物を常法によりゴムロールで均一配合し、加硫性および加硫ゴムの性質の詳細を行なつた。

加硫性は、JIS K型キュラストメーターII型を用いて測定し、加硫ゴムの100%引張応力、引張強さ、伸び、硬さおよび圧縮永久歪をJIS K6301に準じて測定した。結果を表3に示す。

表 2

フッ素ゴム	実施例10	比較例5	実施例11	比較例6
組成 (重量部)				
フッ素ゴム	100	100	100	100
カーボン	5	5	—	—
グラファイト	25	25	—	—
MIカーボンブラック	—	—	20	20
2 PbO·Pb(HPO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·1/2H <sub>2</sub> O	20	20	—	—
トリアリルイソシアヌレート	—	—	4	4
可塑剤	1	1	—	—
V-4 <sup>1)</sup>	1.5	1.5	—	—
パーヘキササ2.5B	—	—	1.5	1.5

Note: 1) 4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)カーバメート

表 3

	実施例10	比較例5	実施例11	比較例6
キュラストメーターJIR II型による加硫性				
温度	170℃	170℃	170℃	170℃
最低粘度 (Kgf)	0.37	0.43	0.17	—
加硫度 (Kgf)	5.90	4.50	1.67	—
誘導時間 (分)	2.0	2.5	0.9	—
適正加硫時間 (分)	9.0	11.5	4.1	—
加硫速度 (分)	7.0	9.0	3.2	—
1次加硫	170℃×8分間		160℃×10分間	
2次加硫	175℃×22時間		180℃×4時間	
100%引張応力 (Kgf/cm <sup>2</sup> )	115	106	27	発泡して
引張強さ (Kgf)	133	132	179	加硫ゴム
伸 び (%)	190	290	410	シート得
JIS硬さ	86	85	71	られず。
圧縮永久歪	51.1	68.2	—	

以 上